

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-144923

(43)Date of publication of application : 20.05.2003

(51)Int.Cl.

B01J 23/63

B01D 53/94

B01J 23/56

(21)Application number : 2002-139909

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 15.05.2002

(72)Inventor : TAKESHIMA SHINICHI

(30)Priority

Priority number : 2001260012 Priority date : 29.08.2001 Priority country : JP

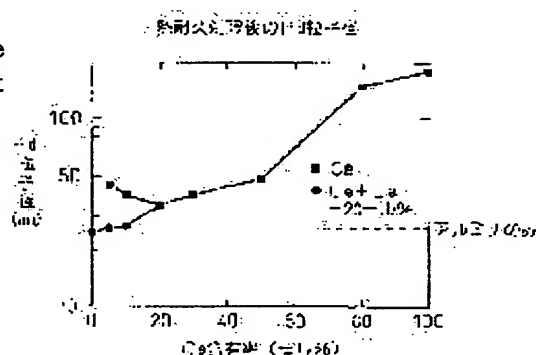
## (54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a palladium-containing catalyst for cleaning exhaust gas suppressed in sulfur poisoning and CO poisoning, further suppressed in the sintering of palladium and having high cleaning capacity.

**SOLUTION:** The catalyst for cleaning the exhaust gas includes a zirconium compound oxide having palladium supported thereon. The zirconium compound oxide contains cerium preferably in an amount of 0.1–40 mol%, more preferably in an amount of 0.5–25 mol% and further preferably in an amount of 0.5–8.0 mol% on the basis of the total mol number of contained metal atoms. Preferably, the zirconium compound oxide further contains at least one kind of a metal (M) selected from rare earth metals other than cerium and a mol ratio of M/Ce is 0.1–3. The zirconium compound oxide contains 10–30 mol% of (Ce+M) on the basis of the total mol number of contained metal atoms.

図1



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

特開 2003-144923  
 (P2003-144923A)  
 (43) 公開日 平成15年5月20日 (2003. 5. 20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 0 1 J 23/63		B 0 1 J 23/56	3 0 1 A 4D048
B 0 1 D 53/94			Z A B 4G069
B 0 1 J 23/56	Z A B	B 0 1 D 53/36	1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 7

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-139909 (P2002-139909)  
 (22) 出願日 平成14年5月15日 (2002. 5. 15)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-260012 (P2001-260012)  
 (32) 優先日 平成13年8月29日 (2001. 8. 29)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 (72) 発明者 竹島 伸一  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

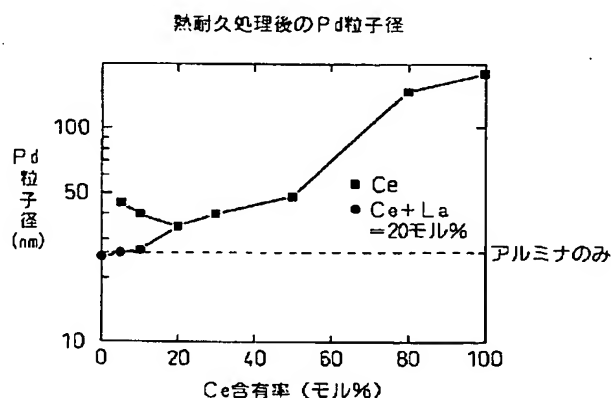
(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 パラジウム含有排気ガス浄化用触媒の硫黄被毒とCO被毒が抑制され、さらにパラジウムのシンタリングが抑制され、高い浄化性能を有する排気ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 パラジウムが担持されたジルコニウム複合酸化物を含んでなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。好ましくは、前記ジルコニウム複合酸化物が、含有する金属原子の全モル数を基準にセリウムを0.1～4.0モル%、より好ましくは0.5～2.5モル%、さらに好ましくは0.5～8.0モル%含有する。また、好ましくは、前記ジルコニウム複合酸化物が、セリウム以外の希土類金属から選択された少なくとも1種の金属(M)をさらに含有し、M/Ceのモル比が0.1～3であり、前記ジルコニウム複合酸化物が、含有する金属原子の全モル数を基準に(Ce+M)を1.0～3.0モル%含有する。

図 1



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】パラジウムが担持されたジルコニウム複合酸化物を含んでなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】前記ジルコニウム複合酸化物が、含有する金属原子の全モル数を基準にセリウムを 0.1～4.0 モル％含有する請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】前記ジルコニウム複合酸化物が、含有する金属原子の全モル数を基準にセリウムを 0.5～2.5 モル％含有する請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】前記ジルコニウム複合酸化物が、含有する金属原子の全モル数を基準にセリウムを 0.5～8.0 モル％含有する請求項 1 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】前記ジルコニウム複合酸化物が、セリウム以外の希土類金属から選択された少なくとも 1 種の金属 (M) をさらに含有する請求項 2～4 のいずれか 1 項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】M/Ce のモル比が 0.1～3 である請求項 5 に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 7】前記ジルコニウム複合酸化物が、含有する金属原子の全モル数を基準に (Ce + M) を 1.0～3.0 モル％含有する請求項 5 又は 6 に記載の排気ガス浄化用触媒。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化するための排気ガス浄化触媒に関し、より詳しくは、排気ガス浄化性能が顕著に改良されたパラジウム含有排気ガス浄化触媒に関する。

**【0002】**

【従来の技術】自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化するには、一般に、一酸化炭素 (CO) の燃焼、炭化水素 (HC) の燃焼、及び窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の還元を促進する三元触媒が使用される。

【0003】この三元触媒の触媒成分には、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) 等の貴金属が有用であることが知られている。この触媒成分は、高い三元触媒性能を有すると同時に耐久性を有し、かつ SO<sub>x</sub> や CO による被毒が起りにくいことが必要であり、これらの要求性能を最もバランス良く有するのは白金とされている。

【0004】一方、近年の環境保護の必要性から、燃費向上の目的でリーンバーンエンジンが開発され、その排気ガスを浄化する目的で、三元触媒にリーン雰囲気での NO<sub>x</sub> を吸蔵する機能を付加させた吸蔵還元型 NO<sub>x</sub> 浄化用触媒が開発されている。この吸蔵還元型 NO<sub>x</sub> 浄化用触媒では、NO<sub>x</sub> 吸蔵剤として、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、及びカルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属等が使用され、触媒成分としては、一般に白

金が使用される。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、白金は、自動車を高速度で運転したときに生じるような排気ガス温度が約 500℃ を上回る条件下に長期間曝されると、白金粒子のシンタリングを生じ、触媒活性が低下するという問題がある。

【0006】しかるに、パラジウムは、白金に比較して、高温酸化性雰囲気下でのシンタリングが軽度で、パラジウム粒子がある程度の大きさ以上に成長せず、さらに、低温から CO と HC の燃焼の触媒作用を発揮するといった利点を有する。その一方で、パラジウムは、白金に比較して、硫黄被毒と CO 被毒を受けやすく、それによる触媒活性の低下が生じやすいといった欠点を有する。かかる硫黄被毒と CO 被毒を解決課題とした先行技術には、本出願人の提案に係るタングステン等を含む特定の担体を使用した特開平 11-10000 号公報等がある。

【0007】ところで、セリウム-ジルコニウム複合酸化物は、含まれる Ce 原子が価数変化を生じることができ、O<sub>2</sub> を比較的多く含む酸化性雰囲気では酸素を吸収し、CO と HC を比較的多く含む還元性雰囲気では酸素を放出するといった、酸素吸蔵能 (OSC) を発揮することが知られている。したがって、セリウム-ジルコニウム複合酸化物を排気ガス浄化用触媒に含めると、触媒成分の近傍における排気ガス組成の変動が緩和され、排気ガス浄化をより効率的に進行させることができる。

【0008】これに加えて、セリウム-ジルコニウム複合酸化物は、酸素の吸収に伴ってかなりの熱を発生するため、この発熱をエンジン始動時の触媒の暖機に利用し、触媒活性の開始時期を早めることができる。

【0009】このため、セリウム-ジルコニウム複合酸化物は、白金系等の排気ガス浄化用触媒の助触媒として使用されている。かかるセリウム-ジルコニウム複合酸化物の先行技術としては、特開 2000-169148 号公報、特開平 10-212122 号公報等がある。ここで、これらの先行技術においては、一般に、OSC 材としてのセリウム-ジルコニウム複合酸化物は、約 50 モル％のようなセリウム含有率の高いものが使用されている。

【0010】しかしながら、こうしたセリウム-ジルコニウム複合酸化物をパラジウム系触媒に適用すると、特に高温のリッチ雰囲気下でパラジウムのシンタリングが発生することが明らかになっている。このため、パラジウム系触媒では、OSC 材を利用して排気ガス組成の変動の緩和や触媒の早期暖機によって排気ガス浄化性能を向上させることが困難である。

【0011】このように、触媒成分としてのパラジウムは、高温雰囲気下でのシンタリングが軽度で、低温から CO と HC の燃焼の触媒作用を発揮するといった利点を

有する反面、硫黄被毒とCO被毒を受けやすく、さらに、OSC材としてのセリウム-ジルコニウム複合酸化物の有効利用が困難という問題がある。このため、上記の三元触媒と吸蔵還元型NO<sub>x</sub>浄化用触媒等の排気ガス浄化用触媒において、かかるパラジウムの利点が生かすべく、パラジウム系触媒としての触媒設計に改良の余地があった。

【0012】したがって、本発明は、パラジウムの硫黄被毒とCO被毒、及びシンタリングを抑制し、パラジウムの本来有する耐熱性と低温での触媒活性を最大限発揮させることができる排気ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的は、パラジウムが担持されたジルコニウム複合酸化物を含んでなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒によって達成される。即ち、本発明は、ジルコニウム複合酸化物をパラジウムの担体として使用し、そのジルコニウム複合酸化物のパラジウムに及ぼす硫黄被毒とCO被毒の抑制効果、パラジウムのシンタリングの軽減効果を利用した排気ガス浄化用触媒である。

【0014】好ましい態様として、ジルコニウム複合酸化物は、含有する金属原子の全モル数を基準に、セリウムを0.1～40モル%、より好ましくは0.5～25モル%、さらに好ましくは0.5～8.0モル%含有する。また、好ましい態様として、ジルコニウム複合酸化物は、セリウム以外の希土類金属から選択された少なくとも1種の金属(M)をさらに含有し、好ましくは、M/Ceのモル比が0.1～3、より好ましくは0.5～2であり、(Ce+M)の量は、ジルコニウム複合酸化物が含有する金属原子の全モル数を基準に10～30モル%、より好ましくは、15～25%である。

【0015】このように、本発明では、好ましい態様として、セリウムを比較的少ない量で含むジルコニウム複合酸化物を担体とし、それにパラジウムが担持される。こうしたジルコニウム複合酸化物担体によってパラジウムの硫黄被毒とCO被毒が抑制され、パラジウムが高い触媒性能を発揮することができる理由は、次のように考えられる。

【0016】パラジウムは、白金のように金属の状態で触媒性能を発揮するのではなく、酸化パラジウムの状態で、COとHCの燃焼のような触媒性能を発揮するものと考えられる。そして、パラジウムを担持したジルコニウム複合酸化物がセリウムを含む場合、パラジウムは、CeO<sub>2</sub>からの酸素供与により高酸化状態となってその状態を維持することができ、このパラジウムの高酸化状態が、パラジウムの触媒性能の発揮と同時に、パラジウムのSO<sub>x</sub>とCOに対する吸着性を低下させ、硫黄被毒とCO被毒を抑制するものと考えられる。

【0017】このパラジウムの高酸化状態が形成される

には、ジルコニウム複合酸化物にセリウムが少量含まれることが適切であり、また、少量のセリウム含有量であれば、ジルコニウム複合酸化物は、ジルコニアと同等の高い耐熱性を有することができるものと考えられる。

【0018】これに対し、ジルコニウム複合酸化物がセリウムを多量に含む場合、ジルコニウム複合酸化物の酸素吸蔵能が過度に高くなって、リッチ条件下で酸化パラジウムの酸素が奪われ、パラジウムは高酸化状態を維持することができないため、硫黄被毒とCO被毒が抑制されないものと考えられる。また、特に高温のリッチ条件下では、パラジウムはこのように化学的に不安定であり、また高温下で移動性が高くなるため、シンタリングが生じるものと考えられる。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】本発明の排気ガス浄化用触媒は、パラジウムが担持されたジルコニウム複合酸化物を含んで構成され、ジルコニウム複合酸化物は、好ましくは、含有する金属原子の全モル数を基準に、セリウムを0.1～40モル%、より好ましくは0.5～25モル%、さらに好ましくは0.5～8.0モル%含有する。

【0020】また、好ましくは、ジルコニウム複合酸化物には、イットリウム(Y)、ランタン(La)、プラセオジム(Pr)、ガドリウム(Gd)、スカンジウム(Sc)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロビウム(Eu)等のセリウム以外の希土類金属から選択された少なくとも1種の金属が添加される。

【0021】これらの希土類金属の第2成分は、セリウムとともにジルコニウム複合酸化物を形成した場合、排気ガス浄化性能がさらに高められた排気ガス浄化用触媒をもたらすことができる。

【0022】こうしたジルコニウム複合酸化物は各種の方法で製造することができる。例えば、水酸化セリウムCe(OH)<sub>3</sub>、硝酸セリウムCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、塩化セリウムCeCl<sub>3</sub>、酢酸セリウムCe(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>等のセリア前駆体、水酸化ジルコニウムZr(OH)<sub>3</sub>、オキシ硝酸ジルコニウムZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、塩化ジルコニウムZrCl<sub>4</sub>等のジルコニア前駆体、及び必要によりセリウム以外の希土類元素の硝酸塩等を混合してスラリー又は溶液を調製し、前駆体の種類に応じて共沈等の操作を行った後、乾燥と500～1000℃の大気雰囲気中での焼成に供することにより得ることができる。

【0023】次いで、好ましくは、得られたジルコニウム複合酸化物を、ミリング等により直径約1μmのレベルまで微粉砕することで、パラジウムの担体として使用される。こうした調製方法は、原料比を調節することにより、セリウム/ジルコニウム/希土類金属のモル比が所定の範囲内に調節されたジルコニウム複合酸化物を容易に生成することができる。

【0024】次いで、得られたジルコニウム複合酸化物の粉末に、例えば、硝酸パラジウム、パラジウムアセチ

ルアセトナート等のパラジウム化合物の溶液を含浸し、乾燥の後、500～1000℃の大気雰囲気中で焼成することにより、本発明の排気ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0025】このようにして得られた本発明の排気ガス浄化用触媒は、低温でのCOとHCの燃焼作用と耐久性が改良された三元触媒として使用することができる。また、本発明の排気ガス浄化用触媒は、吸蔵還元型NO<sub>x</sub>浄化用触媒に適用されて、改良された吸蔵還元型NO<sub>x</sub>浄化用触媒を提供することもできる。

【0026】即ち、白金を触媒成分として含む吸蔵還元型NO<sub>x</sub>浄化用触媒は、高温下で白金粒子がシンタリングを生じやすいため、耐久性が不足するという問題があるが、本発明のパラジウム含有排気ガス浄化用触媒は、パラジウムがシンタリングを生じにくいため、吸蔵還元型NO<sub>x</sub>浄化用触媒の耐久性を補うことができる。また、本発明のパラジウム含有排気ガス浄化用触媒は、低温でもCOとHCの高い燃焼作用を奏するため、吸蔵還元型NO<sub>x</sub>浄化用触媒の低温浄化性能を向上させることができる。したがって、吸蔵還元型NO<sub>x</sub>浄化用触媒の浄化性能をより高めることが可能である。以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

#### 【0027】

【実施例】(1)セリウム含有率の10-15モード浄化率に及ぼす効果

下記のようにして、セリウム含有率の異なるジルコニウム複合酸化物Ce<sub>n</sub>Zr<sub>1-n</sub>O<sub>2</sub>を作成し、それぞれのジルコニウム複合酸化物にPdが担持されたPd/ジルコニウム複合酸化物、アルミナにPtが担持されたPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びジルコニアにRh担持されたRh/ZrO<sub>2</sub>を作成し、これらを混合してモノリス基材に担持した後さらにNO<sub>x</sub>吸蔵材を担持して、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の触媒サンプルを調製し、各触媒サンプルの10-15モード浄化率を測定した。

#### 【0028】一触媒サンプル調製(1)一

水酸化ジルコニウム粉末に、硝酸セリウム水溶液を種々の添加量で含浸・混合し、80℃×12時間の乾燥と550℃×2時間の焼成を行って、表1に示す組成のセリウム-ジルコニウム複合酸化物Ce<sub>n</sub>Zr<sub>1-n</sub>O<sub>2</sub>の粉末を得た。これらの粉末を8時間にわたってミリングして得た微粉末に、硝酸パラジウム水溶液を含浸・混合し、120℃×2時間の乾燥と500℃×1時間の大気雰囲気中の焼成を行って、60質量部のジルコニウム複合酸化物に2質量部のパラジウムが担持されたPd/ジルコニウム複合酸化物の粉末を得た。

【0029】別に、γ-アルミナにジニトロジアンミンPt水溶液を含浸・混合した後、120℃×2時間の乾燥と500℃×1時間の焼成を行って、60質量部のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に1.2質量部のPtが担持されたPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末を得た。さらに別に、ジルコニア粉末に硝酸ロ

ジウム水溶液を含浸・混合した後、120℃×2時間の乾燥と500℃×1時間の焼成を行って、30質量部のZrO<sub>2</sub>に0.3質量部のRhが担持されたRh/ZrO<sub>2</sub>の粉末を得た。

【0030】これらの粉末を混合し、さらに、60質量部のチタニア粉末、5質量部のアルミナゾル、及び150質量部のイオン交換水を加え、8時間にわたってボールミル混合した。得られたスラリーにモノリス基材をディッピングしてスラリーをモノリス基材に塗布し、乾燥・仮焼成の後、650℃×1時間の焼成を行って、モノリス基材のセル壁に上記の各種粉末を含む触媒層を形成した。

【0031】次いで、このモノリス基材上の触媒層に酢酸バリウム水溶液と酢酸カリウム水溶液を含浸し、乾燥した後、500℃×1時間の焼成を行って、NO<sub>x</sub>吸蔵剤成分のBaとKを担持した。以上の手順により、モノリス基材1リットルあたり62gのPd/ジルコニウム複合酸化物、61.2gのPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、30.3gのRh/ZrO<sub>2</sub>、60gのチタニア粉末、60gのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び0.3モルのBaと0.1モルのKが担持された7種類の吸蔵還元型NO<sub>x</sub>浄化用触媒の触媒サンプルを得た。(以下、この「触媒サンプル調製(1)」で記した吸蔵還元型NO<sub>x</sub>浄化用触媒の調製方法を「基準サンプル調製方法」と称する。)

【0032】一排気ガス浄化性能試験(1)一  
得られた触媒サンプルを850℃の排気ガス雰囲気下(A/F=14.6)に100時間にわたって曝す熱耐久処理に供した後、10-15モードにおけるNO<sub>x</sub>浄化率を測定した。この結果を表1にまとめて示す。

#### 【0033】

##### 【表1】

表1. ジルコニウム複合酸化物の組成と10-15モード浄化率

セリウム含有率 (モル%)	NO <sub>x</sub> 浄化率 (%)
0.2	94.5
1	98.6
2	98.7
5	97.6
10	94.3
20	91.5
50	85.5

【0034】表1の結果より、パラジウムの担体として用いるジルコニウム複合酸化物として、セリウム含有率が50モル%を下回る範囲、特に10モル%以下の範囲に熱耐久処理後のNO<sub>x</sub>浄化率の最適値が存在することが分かる。

【0035】(2)セリウム含有率の三元触媒性能に及ぼす効果

下記のようにして、セリウム含有率が0～80モル%の

範囲の種々のジルコニウム複合酸化物を作成し、熱耐久処理後の三元触媒性能を測定した。

#### 【0036】一触媒サンプル調製(2)－

上記と同様にしてセリウム含有率の異なるジルコニウム複合酸化物を作成し、「基準サンプル調製法」に準じて、これらの複合酸化物の粉末にパラジウムを担持し、 $Pt/Al_2O_3$ 、及び $Rh/ZrO_2$ の粉末と混合した後、モノリス基材にコートし、さらに $NO_x$ 吸蔵剤成分を担持して、表2に示す触媒サンプルを調製した。ここで、ジルコニウム複合酸化物として、表2に示すよう

\*ンを含有させた。また、硝酸セリウムを用いずにセリウムを含有しないものも作成した。

#### 【0037】一排气ガス浄化性能試験(2)－

各触媒サンプルを900℃のスライトリッチ排气ガス雰囲気下( $A/F=14.3$ )に50時間にわたって曝す熱耐久処理に供した後、三元触媒性能をストイキ雰囲気下での50%浄化温度( $CO$ 、 $HC$ 、 $NO_x$ のT50の平均値)として評価した。この結果を表2に示す。

#### 【0038】

【表2】

表2. ジルコニウム複合酸化物の組成と三元触媒性能

セリウム含有率 (モル%)	ランタン含有率 (モル%)	50%浄化温度 (℃)
80	0	385
50	0	358
40	0	356
30	0	334
20	0	315
7	0	298
3.5	7	321
0	7	388

【0039】表2の結果より、パラジウムの担体として用いるジルコニウム複合酸化物として、セリウム含有率が30モル%以下の範囲に、三元触媒性能の最適値が存在するが、セリウムを含有しないと三元触媒性能がかなり劣ることが分かる。

【0040】(3)希土類金属添加の三元触媒性能に及ぼす効果－その1

下記のようにして、セリウムと他の希土類金属( $Y$ 、 $La$ 、 $Pr$ 、 $Gd$ )を含有するジルコニウム複合酸化物( $M/Ce/Zr=0.4/2/98$ )を作成し、各触媒サンプルの三元触媒性能を測定した。

#### 【0041】一触媒サンプル調製(3)－

下記のようにして、水酸化ジルコニウム粉末と硝酸セリウム水溶液、及び硝酸イットリウム、硝酸ランタン、硝酸プラセオジウム、又は硝酸ガドリニウムの水溶液を用いて、セリウムと他の希土類金属を含むジルコニウム複合酸化物の粉末を作成した。次いで、「基準サンプル調製法」に準じて、これらの複合酸化物の粉末にパラジウム

#### 【0043】一排气ガス浄化性能試験(3)－

各触媒サンプルを900℃のスライトリッチ排气ガス雰囲気下( $A/F=14.3$ )に50時間にわたって曝す熱耐久処理に供した後、三元触媒性能をストイキ雰囲気下での50%浄化温度( $CO$ 、 $HC$ 、 $NO_x$ のT50の平均値)として評価した。この結果を表3に示す。

#### 【0044】

【表3】

表3. ジルコニウム複合酸化物の組成と三元触媒性能

希土類金属	50%浄化温度 (℃)
含有せず	227
Ce	198
Ce+Y	186
Ce+La	187
Ce+Pr	188
Ce+Gd	181
$M/Ce/Zr=0.4/2/98$ (モル比)	

【0045】表3の結果より、パラジウムの担体として用いるジルコニウム複合酸化物として、セリウムを含有させることによって三元触媒性能が向上し、他の希土類金属を含有させることによって三元触媒性能がさらに向上することが分かる。

【0046】(4)希土類金属添加の三元触媒性能に及ぼす効果－その2

下記のようにして、セリウムと他の希土類金属( $La$ 、 $Sm$ 、 $Nd$ 、 $Gd$ 、 $Y$ )を含有するジルコニウム複合酸化物( $M/Ce/Zr=7/7/84$ )を作成し、各触媒

【0042】また、従来の吸蔵還元型 $NO_x$ 浄化用触媒の標準的サンプルとして、 $Pd$ /ジルコニウム複合酸化物が含まれない触媒サンプルを比較用として作成した。この比較用の触媒サンプルは、 $Pt/Al_2O_3$ の $Pt$ モル量を、他の触媒サンプルの( $Pt+Pd$ )モル量と同じにした。

サンプルの三元触媒性能を測定した。

【0047】一触媒サンプル調製(4)ー

水酸化ジルコニウム粉末と硝酸セリウム水溶液、及び硝酸ランタン、硝酸サマリウム、硝酸ネオジム、硝酸ガドリニウム、又は硝酸イットリウムの水溶液を用いて、セリウムと他の希土類金属を含むジルコニウム複合酸化物の粉末を作成した。次いで、「基準サンプル調製法」に準じて、これらの複合酸化物の粉末にパラジウムを担持し、次いで、 $Pt/Al_2O_3$ 、及び  $Rh/ZrO_2$  の粉末と混合した後、モノリス基材に担持し、さらに  $NO_x$  吸蔵剤成分を担持して、表4に示す触媒サンプルを調製した。

【0048】一排気ガス浄化性能試験(4)ー

各触媒サンプルを  $900^\circ C$  のスライトリッチ排気ガス雰囲気下 ( $A/F = 14.3$ ) に50時間にわたって曝す熱耐久処理に供した後、三元触媒性能をストイキ雰囲気下での50%浄化温度 ( $CO$ 、 $HC$ 、 $NO_x$  の  $T_{50}$  の平均値) として評価した。この結果を表4に示す。

【0049】

【表4】

表4. ジルコニウム複合酸化物の組成と三元触媒性能

希土類金属	50%浄化温度 ( $^\circ C$ )
Ce+La	298
Ce+Sm	304
Ce+Nd	307
Ce+Gd	315
Ce+Y	325
Ce	341
M/Ce/Zr=7/7/84 (モル比)	

\* 30

表5. パラジウム担持位置と10-15モード浄化率

触媒	Pdの担持位置	熱耐久後 (%)	低速走後耐久後 (%)
A	CeZrO	98.7	95.8
B	CeZrO+ $Al_2O_3$	97.7	87.5
C	$Al_2O_3$	96.7	80.2

【0055】表5に示した結果より、パラジウムがジルコニウム複合酸化物の上に存在する触媒サンプルAは、熱耐久処理後と低速走行耐久後のいずれにおいても、パラジウムが $\gamma$ -アルミナの上に存在する触媒サンプルCよりも、 $NO_x$ 浄化性能が向上することが分かり、とりわけ低速走行耐久後において性能向上が顕著であることが分かる。また、パラジウムがジルコニウム複合酸化物と $\gamma$ -アルミナの双方の上に存在する触媒サンプルBは、触媒サンプルAと触媒サンプルCのほぼ中間の $NO_x$ 浄化性能を有することが分かる。

【0056】この低速走行耐久後において $NO_x$ 浄化性能が向上したことは、低温の長時間運転において一般に生じる硫黄被毒と $CO$ 被毒が抑制されたことを示すものであり、この被毒の抑制効果は、ジルコニウム複合酸化

\* 【0050】表4の結果より、パラジウムの担体として用いるジルコニウム複合酸化物として、セリウムに加えて他の希土類金属を含有させることによって、三元触媒性能がさらに向上することが分かる。

【0051】(5)パラジウムの担持位置の10-15モード浄化率に及ぼす効果

下記のようにして、パラジウムがジルコニウム複合酸化物に担持された触媒サンプル、パラジウムがジルコニウム複合酸化物と $Al_2O_3$ に担持された触媒サンプル、及びパラジウムが $Al_2O_3$ に担持された触媒サンプルを調製し、10-15モード浄化率を測定した。

【0052】一触媒サンプル調製(5)ー

上記の「基準サンプル調製法」に準じて触媒サンプルA~Cを調製した。ここで、触媒サンプルA~Cはいずれも、セリウム含有率が7モル%のジルコニウム複合酸化物(他の希土類金属は含まない)を同じ量で用いて調製したが、触媒サンプルAは、パラジウムを全てジルコニウム複合酸化物に担持し、触媒サンプルBは、パラジウム量の1/2をジルコニウム複合酸化物に担持して、残りの1/2のパラジウムを $\gamma$ -アルミナに担持し、触媒サンプルCは、パラジウムを全て $\gamma$ -アルミナに担持した。

【0053】一排気ガス浄化性能試験(5)ー

触媒サンプルA~Cについて、 $850^\circ C \times 100$ 時間の熱耐久処理と低速走行耐久に供した後、10-15モードにおける $NO_x$ 浄化率を測定した。この結果を表5にまとめて示す。

【0054】

【表5】

物からパラジウムに酸素供与されることにより、パラジウムの $SO_2$ と $CO$ の吸着性が低下したためと推定される。

【0057】(6)セリウム含有率のシンタリングに及ぼす効果

水酸化ジルコニウム粉末に、硝酸セリウム水溶液を種々の添加量で含浸・混合し、 $80^\circ C \times 12$ 時間の乾燥と $550^\circ C \times 2$ 時間の焼成を行って、種々のセリウム含有率のジルコニウム複合酸化物粉末を作成した。また、硝酸セリウム水溶液に加えて硝酸ランタン水溶液を含浸・混合し、同様にして、(Ce+La)が20モル%のジルコニウム複合酸化物を作成した。

【0058】これらの粉末を8時間にわたってミリングして得た微粉末に、硝酸パラジウム水溶液を含浸・混合



し、120℃×2時間の乾燥と500℃×1時間の大気雰囲気中の焼成を行って、60質量部のジルコニウム複合酸化物に2質量部のパラジウムが担持されたPd/Ce<sub>0.98</sub>Zr<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>の粉末を作成した。比較のため、60質量部のγ-アルミナに2質量部のパラジウムが担持された粉末を作成した。これらの各粉末を900℃のスライトリッチ排気ガス雰囲気下(A/F=14.3)に50時間にわたって曝す熱耐久処理に供した。

【0059】この熱耐久処理の後、Pd粒子の粒子径を粉末X線回折(XRD)によって行った。この結果を図1に示す。図1に示した結果から、ジルコニウム複合酸化物のセリウム含有率が低い範囲ではシンタリングが軽度であること、ランタンを含ませることでシンタリングがさらに抑制され、γ-アルミナを担体とした場合と同等のシンタリングのレベルとなることが分かる。

【0060】(7)パラジウムの酸化状態分析  
パラジウムの酸化状態に及ぼす担体種類とパラジウム担\*

表6 各担体上のPdのXPSによる酸化状態分析

Pd担持量 (g/L)	担体	Pd(3d) 結合エネルギー (eV)
1	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	335.6
5	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	335.6
1	WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	337.8
5	WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	336.7
1	CeO <sub>2</sub>	337.6
5	CeO <sub>2</sub>	337.6
1	Ce <sub>0.02</sub> Zr <sub>0.98</sub> O <sub>2</sub>	337.5
5	Ce <sub>0.02</sub> Zr <sub>0.98</sub> O <sub>2</sub>	337.5

【0063】表6に示したPd(3d)結合エネルギーは、パラジウムの3d軌道電子の結合エネルギーを示すものであり、この値が大きいほど、パラジウムが高酸化状態であることを表す。これらの結合エネルギーの測定結果より、γ-アルミナ担体に担持した場合、結合エネルギーは335.6eVと低く、パラジウムは大部分が金属の状態で、わずかに酸化された状態にあることが分かる。

【0064】WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>担体に担持した場合では、担持量が1g/Lと少ないときは、結合エネルギーは337.8eVとパラジウムがほぼ+4価まで酸化された状態にあることを示すが、担持量が5g/Lに増大すると、336.7eVと+2価と+4価が混合された状態まで還元されることが分かる。この担持量の増大によって酸化状態が変化することは、担体とパラジウムの相互作用が酸性質の電子的な動きのみで起こっていることによるものと推定され、パラジウムの担持量が増大すると、その相互作用が弱まることを示す。

【0065】これに対し、CeO<sub>2</sub>担体とCe<sub>0.02</sub>Zr<sub>0.98</sub>O<sub>2</sub>担体に担持した場合では、担持量の増加によるパラジウム酸化状態の変化はなく、パラジウムは押しなべて高酸化状態を維持する。このことは、パラジウムは

\*持量の影響を把握するため、X線光電子分光分析(XPS)によって以下の評価を行った。担体としては、表6に示すものを用いた。ここで、WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>は、水酸化ジルコニウム粉末にメタタングステンアンモニウム水溶液を含浸・混合し、80℃×12時間の乾燥と650℃×2時間の焼成を行って、ジルコニア粒子の上に三酸化タングステンを被覆したW/Zrのモル比が5の粉末であり、強酸性物質のWO<sub>3</sub>によって強酸性質担体をモデル的に調製したものである。

【0061】パラジウムの担持は、各担体に硝酸パラジウム水溶液を含浸・混合し、120℃×2時間の乾燥と500℃×1時間の大気雰囲気中の焼成によって行った。また、パラジウムの担持量は、モノリス基材1リットル(L)あたり1gと5gに相当する量にして、パラジウムを各担体に担持した。

【0062】

【表6】

CeO<sub>2</sub>からの酸素供与により高酸化状態を示していると考えられる。

【0066】また、パラジウム担持量を変化させたのは、担体上に存在するパラジウムの厚みの影響をモデル的に評価したものでもあるが、Ce<sub>0.02</sub>Zr<sub>0.98</sub>O<sub>2</sub>担体に担持した場合では、担持量の増加によるパラジウム酸化状態の変化がないことは、仮に熱耐久処理によってパラジウム粒子がシンタリングして粒子径が大きくなっても、パラジウム酸化状態は維持されることを示すものと考えられる。

【0067】このように、XPSによるパラジウムの酸化状態の分析から、ジルコニウム複合酸化物担体に担持した場合、パラジウムは高酸化状態にあり、担持量の増加しても高酸化状態が維持されることが分かる。この高酸化状態にあることにより、パラジウムは、CO被毒と硫黄被毒を受けにくく、かつ触媒性能を発揮しやすい状態に維持され、これにより、上記のように三元触媒性能が向上し、熱耐久処理後と低速走行耐久後のいずれにおいてもNO<sub>x</sub>浄化性能が向上したものと考えられる。

【0068】

【発明の効果】パラジウム含有排気ガス浄化用触媒の硫黄被毒とCO被毒が抑制され、高い浄化性能を有する排

気ガス浄化用触媒を提供することができ、さらに、パラジウムのシンタリングを抑制することができる。また、吸蔵還元型 $\text{NO}_x$ 浄化用触媒に適用し、吸蔵還元型 $\text{NO}_x$ 浄化用触媒の排気ガス浄化性能を一層高めることができ

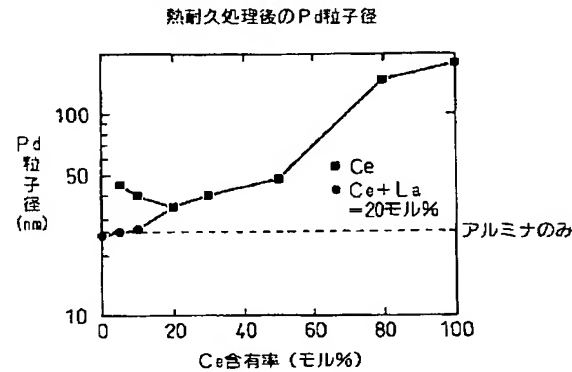
る。

【図面の簡単な説明】

【図1】パラジウムのシンタリングに及ぼすセリウム含有率とランタン添加の効果を示したグラフである。

【図1】

図1



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X  
 BA07X BA08X BA10X BA15X  
 BA18X BA19X BA27X BA30X  
 BA31X BA33X BA41X BA42X  
 BB02 EA04  
 4G069 AA03 BA05A BB02A BB02B  
 BB06A BB06B BC38A BC40A  
 BC40B BC42A BC42B BC43A  
 BC43B BC44A BC44B BC51A  
 BC51B BC72A BC72B CA03  
 CA09 EA19 FC08